




FERRITE CARRIER FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER AND DEVELOPER USING SAME

Patent number: JP8022150
Publication date: 1996-01-23
Inventor: HONJO TOSHIO; SATO YUJI; KAYAMOTO KANEO;
OGATA MASAHIRO; KOBAYASHI HIROMICHI
Applicant: POWDER TEC KK
Classification:
- **International:** G03G9/107; C01G49/00; H01F1/36
- **European:** G03G9/107
Application number: JP19940174909 19940705
Priority number(s): JP19940174909 19940705

Also published as:

 EP0691582 (A1)
 US595850 (A1)
 EP0691582 (B1)

Report a data error here**Abstract of JP8022150**

PURPOSE: To reduce unevenness in magnetization among ferrite carrier particles and to improve image quality, durability and environmental stability by substituting a prescribed amt. of strontium oxide for part of Mn-Mg ferrite having a prescribed compsn. **CONSTITUTION:** Ferrite represented by the general formula $(\text{MnO})_x(\text{MgO})_y(\text{Fe}_2\text{O}_3)_z$ (where $x+y+z=100\text{mol}\%$) is prepd. and SrO is substd. for part of the ferrite. In the basic compsn., (x), (y) and (z) are preferably 35-45mol%, 5-15mol% and 45-55mol%, respectively, and the amt. of SrO substd. is preferably 0.35-5.0mol%. The pref. average particle diameter of the resultant ferrite carrier is about 15-200 μm , especially 20-100 μm , the pref. resistance is $10<R_s<10^4\Omega$ and the pref. saturation magnetization is 30-75emu/g. The surface of the SrO substd. Mn-Mg ferrite carrier is coated with silicone resin, acrylic-styrene resin, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-022150
(43)Date of publication of application : 23.01.1996

(51)Int.Cl.

G03G 9/107
G01G 49/00
H01F 1/36

(21)Application number : 06-174909
(22)Date of filing : 05.07.1994

(71)Applicant : POWDER TEC KK
(72)Inventor : HONJO TOSHIO
SATO YUJI
KAYAMOTO KANEO
OGATA MASAHIRO
KOBAYASHI HIROMICHI

(54) FERRITE CARRIER FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER AND DEVELOPER USING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce unevenness in magnetization among ferrite carrier particles and to improve image quality, durability and environmental stability by substituting a prescribed amt. of strontium oxide for part of Mn-Mg ferrite having a prescribed compsn.

CONSTITUTION: Ferrite represented by the general formula $(\text{MnO})(\text{MgO})(\text{Fe}_2\text{O}_3)_z$ (where $x+y+z=100\text{mol}\%$) is prep'd. and SrO is substd. for part of the ferrite. In the basic compsn., (x), (y) and (z) are preferably 35-45mol%, 5-15mol% and 45-55mol%, respectively, and the amt. of SrO substd. is preferably 0.35-5.0mol%. The pref. average particle diameter of the resultant ferrite carrier is about 15-200 μm , especially 20-100 μm , the pref. resistance is 109-1013 Ωcm and the pref. saturation magnetization is 30-75emu/g. The surface of the SrO substd. Mn-Mg ferrite carrier is coated with silicone resin, acrylic-styrene resin, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3243376

[Date of registration] 19.10.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-22150

(43)公開日 平成8年(1996)1月23日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/107				
C 0 1 G 49/00		A		
H 0 1 F 1/36				
			G 0 3 G 9/ 10 3 2 1	
			H 0 1 F 1/ 36	
			審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 5 頁)	

(21)出願番号 特願平6-174909

(22)出願日 平成6年(1994)7月5日

(71)出願人 000231970

パウダーテック株式会社

千葉県柏市十倉二217番地

(72)発明者 本庄 俊夫

千葉県柏市十倉二217番地パウダーテック

株式会社内

(72)発明者 佐藤 祐二

千葉県柏市十倉二217番地パウダーテック

株式会社内

(72)発明者 茅本 金男

千葉県柏市十倉二217番地パウダーテック

株式会社内

(74)代理人 弁理士 伊東 辰雄 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真現像剤用フェライトキャリアおよび該キャリアを用いた現像剤

(57)【要約】

【目的】 フェライトキャリア粒子間の磁化のバラツキを低減させることにより画質および耐久性に優れ、環境に優しく、長寿命でかつ環境安定性に優れた電子写真現像剤用キャリアを提供する。

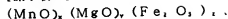
【構成】 下記一般式

$$(MnO)_x (MgO)_y (Fe_2O_3)_z$$

(ここで、 $x+y+z=100mol\%$ である)において、 MnO 、 MgO 及び Fe_2O_3 の一部を SrO で置換したことを特徴とする電子写真現像剤用フェライトキャリア。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式



(ここで、 $x+y+z=100\text{mol}\%$ である)において、 MnO 、 MgO 及び Fe, O_2 の一部を SrO で置換したことを特徴とする電子写真現像剤用フェライトキャリア。

【請求項2】 前記一般式において、 x 、 y 及び z がそれぞれ $35\sim 45$ 、 $5\sim 15$ 及び $45\sim 55\text{mol}\%$ の組成である請求項1に記載の電子写真現像剤用フェライトキャリア。

【請求項3】 前記 SrO の置換量が $0.35\sim 5.0\text{mol}\%$ である請求項1に記載の電子写真現像剤用フェライトキャリア。

【請求項4】 請求項1、2または3に記載のキャリア表面に樹脂被覆したことを特徴とする電子写真現像剤用フェライトキャリア。

【請求項5】 請求項1から4に記載のフェライトキャリアとトナーとからなる電子写真現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、複写機、プリンター等を使用される二成分系電子写真現像剤用キャリアおよび該キャリアを用いた現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法に使用される二成分系現像剤はトナーとキャリアより構成されており、キャリアは現像ボックス内でトナーと混合攪拌され、トナーに所望の電荷を与え、電荷を帯びたトナーを感光体上の静電潜像に運び、トナー像を形成させる担体物質である。

【0003】キャリアはマグネット上に残り、再び現像ボックスに戻り、新たなトナーと再び混合攪拌され、繰り返し使用される。

【0004】従って、現像剤としては所望の画像特性（画像濃度、カブリ、白斑（キャリア飛散）、階調性、解像力等）を、初期から耐用期間中変化が少なく、安定して維持するためには、当然のことながら、キャリアの特性が使用期間中、変化が生じることがなく、かつ安定であることが要求されている。

【0005】近年、二成分系現像方式において、高画質画像を得るため従来の酸化被膜鉄粉あるいは樹脂被覆鉄粉の代わりに、 $MO \cdot M'O_2 \cdot (Fe, O_2)$ 。（ここで M, M' は金属元素、 a, b, x は整数を示す）で代表されるソフトフェライト、例えば $Ni-Zn$ フェライト、 $Cu-Zn$ フェライトあるいは $Cu-Zn-Mg$ フェライト等のキャリアに用いられてきた。

【0006】しかし、これらのソフトフェライトキャリアは、従来から用いられている鉄粉キャリアに比べ高画質画像を得るのに有利な特質を多く持っているが、最近、環境規制が厳しくなり、 Ni, Cu, Zn などの金

属が敬遠されるようになってきた。

【0007】環境に優しいという点から言えば、従来から用いられている鉄粉キャリアやマグネタイトキャリアなどもあるが、これらのキャリアでも上記フェライトキャリア並みの画質及び寿命を得ることは難しい。このような点から、フェライトキャリアが使用されるようになり、鉄粉キャリアに比べて長寿命にはなったものの、さらに長寿命化が望まれている。

【0008】また、環境に優しいという観点から見れば、従来から提案されているフェライトキャリアの中には $Li-Mn$ 系フェライトがあるが、 Li は温度、湿度などの周囲環境の影響を受けやすく、特性が大きく変化するために実用化されていない。さらに、 $Mn-Mg$ 系フェライトも提案されているが、従来から用いられているフェライトキャリアと同様にキャリア粒子間の磁化のバラツキを低減させる課題は達成されていないのが現状である。

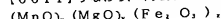
【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、これら従来技術の課題を解消し、フェライトキャリア粒子間の磁化のバラツキを低減させることにより画質および耐久性に優れ、環境に優しく、長寿命でかつ環境安定性に優れた電子写真現像剤用キャリアを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らはこれらの課題を解決すべく鋭意検討を進めた結果、所定の組成を有する $Mn-Mg$ 系フェライトに所定量の酸化ストロンチウム SrO を置換することにより、上記目的が達成できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は、下記一般式



(ここで、 $x+y+z=100\text{mol}\%$ である)において、 MnO 、 MgO 及び Fe, O_2 の一部を SrO で置換したことを特徴とする電子写真現像剤用フェライトキャリアにある。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明のフェライトキャリアは、所定の組成を有する $Mn-Mg$ 系フェライトキャリアであって、その組成は下記式で示される。

【0014】 $(MnO), (MgO), (Fe, O_2)$ 。上記一般式において $x+y+z=100\text{mol}\%$ であり、基本組成として x, y および z はそれぞれ $35\sim 45$ 、 $5\sim 15$ 及び $45\sim 55\text{mol}\%$ の範囲が好ましい。また、本発明においては MnO 、 MgO 及び Fe, O_2 の一部を SrO で置換する。 SrO の置換量は、 $0.35\sim 5.0\text{mol}\%$ が好ましい。

【0015】 SrO の量が $0.35\text{mol}\%$ 以下では、飛散物の磁化が減少し、一方、 SrO の量が $5.0\text{mol}\%$ 以上では、残留磁化、保磁力が発生し、キャリア粒

3

子間で凝集が生じるため好ましくない。このように、 SrO の置換量が0.35～5.0mol%の範囲内にあるれば、フェライトキャリア粒子間の酸化のバラツキを低減させることができ、これにより画質および耐久性に優れた環境に優しく、長寿命でかつ環境安定性に優れたキャリアが得られる。

【0016】本発明のフェライトキャリアは、鉄粉キャリアやマグネサイトキャリアと比較して酸化が小さく、磁気ブラシの種が柔らかくなるためソフトな現象がで

10

き、また、絶縁破壊電圧が高いことなどにより高画質が得られる。

【0017】本発明のフェライトキャリアの粒径は平均粒径15～200 μm 程度のものであり、さらに好ましくは平均粒径20～150 μm である。特に好ましくは平均粒径20～100 μm である。平均粒径が15 μm 未満になるとキャリア粒子の分布において微粉が多くなり、1粒子当たりの酸化が低くなり、現象の際にキャリア飛散が生じる。また、キャリア平均粒子が200 μm を超えると、キャリアの比表面積が低下し、現象の際にトナー飛散が生じ、またベタ黒部の再現が悪く好ましく

20

ない。

【0018】本発明のフェライトキャリアの抵抗値は、 $10^7 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲、好ましくは $10^8 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲である。また、本発明のフェライトキャリアの飽和磁化値は、20～75 emu/g の範囲、好ましくは30～75 emu/g である。

【0019】次に、本発明のフェライトキャリアの製造方法について簡単に述べる。

【0020】まず、 Mn-Mg 系フェライトにおいて、 MnO 、 MgO 及び Fe_2O_3 がそれぞれ35～45、5～15及び45～55mol%の組成となるように各酸化物を適量配合し、さらにこれに SrO または最終的に SrO となる SrCO_3 を所定量配合し、通常、水を加え、湿式ボールミルまたは湿式振動ミル等で1時間以上、好ましくは1～20時間粉砕混合する。このようにして得られたスラリーを乾燥し、さらに粉砕した後700～1200 $^\circ\text{C}$ の温度で仮焼成する。見掛密度をさらに下げた場合等は仮焼成の工程を省いてもよい。仮焼成後さらに湿式ボールミルまたは湿式振動ミル等で15 μm 以下、好ましくは5 μm 以下、さらに好ましくは2 μm 以下に粉砕した後、必要に応じ分散剤、バインダー等を添加し、粘度調整後、造粒し、1000～1500 $^\circ\text{C}$ の温度で1～24時間保持し、本焼成を行なう。

【0021】この焼成物を、粉砕し、分級する。なお、さらに必要に応じ還元を若干行なった後に表面を低温で再酸化してもよい。

【0022】次に、このようにして得られた本発明の SrO で置換した Mn-Mg 系フェライトキャリアの表面を樹脂で被覆する。本発明のフェライト粒子の被覆に用

である。正荷電性トナーに対しては、例えばフッ素系樹脂、フッ素アクリル系樹脂、シリコン系樹脂等を用いることができ、好ましくは縮合型のシリコン系樹脂がよい。また、逆に負荷電性トナーに対しては例えばアクリル・スチレン系樹脂、アクリル・スチレン系樹脂とメラミン系樹脂の混合樹脂およびその硬化樹脂、シリコン系樹脂、シリコーンアクリル変性樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられ、好ましくはアクリル・スチレン系樹脂とメラミン系樹脂の硬化樹脂および縮合型のシリコン系樹脂がよい。また必要に応じ荷電制御剤または抵抗制御剤等を添加してもよい。

【0023】このような樹脂の被覆量としては、キャリア芯材に対して0.05～10.0wt%が好ましく、特に0.1～7.0wt%が好ましい。樹脂量が0.05wt%未満ではキャリア表面に均一な被覆層を形成することができず、また10wt%を超えると被覆層が厚くなりすぎ、キャリア粒子同士の造粒が発生し、均一なキャリア粒子が得られない傾向にある。

【0024】また、樹脂コーティング方法としては、樹脂を溶剤に希釈し、キャリア芯材の表面に被覆するのが一般的である。ここに用いられる溶剤は、各樹脂に可溶なものであればよく、有機溶剤に可溶性のある樹脂である場合は、トルエン、キシレン、セルソルブプチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソプチルケトン、メタノール等が挙げられ、水溶性樹脂またはエマルジョンタイプであれば水を用いればよい。また、キャリア芯材表面に、溶剤で希釈された樹脂を被覆させる方法は、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法、混練法等により塗布され、その後、溶剤を揮発させる。なお、このような溶剤を用いた湿式法ではなく、乾式法によってキャリア芯材表面に樹脂粉を被覆することも可能である。

30

【0025】樹脂をキャリア芯材表面に被覆後、焼付する場合は、外部加熱方式または内部加熱方式のいずれでもよく、例えば固定式または流動式電気炉、ロータリー電気炉、バーナー炉でもよく、もしくはマイクロウェーブによる焼付でもよい。焼付の温度に使用する樹脂により異なるが、融点またはガラス転移点以上の温度は必要であり、また熱硬化性樹脂または縮合型樹脂では、十分硬化が進む温度まで上げる必要がある。

40

【0026】このようにして、キャリア芯材表面に樹脂が被覆、焼付けされた後、冷却され、解砕、粒度調整を経て樹脂コーティングキャリアが得られる。

【0027】本発明のフェライトキャリアは、トナーと混合して二成分現像剤として用いられる。ここに用いられるトナーとしては、結着樹脂中の着色剤等を分散させたものである。トナーに使用する結着樹脂としては、特に限定されるものではないが、ポリスチレン、クロロポリスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、さらにはロジン変性マレイン酸樹脂、

50

エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。これらは単独または混合して用いられる。

【0028】本発明に用いることのできる荷電制御剤としては、任意の適当なものを用いることができる。例えば正荷電性トナー用としては、ニグロシン系染料、4級アモニウム塩等があり、負荷電性トナー用としては、含金属モノゾ染料等が挙げられる。

【0029】着色体としては、従来より知られている染料および/または顔料が使用可能である。例えばカーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントレッド、クロムイエロー、フタロシアニングリーン等を使用することができ、この着色剤の含有量は結着樹脂100wt%に対し、0.5~10wt%程度でよい。その他、トナーの流動性、耐摩擦性向上のためシリカ微粉体、チタニア等の如き外添剤をトナー粒子に応じて加えることができる。

【0030】トナーの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば結着樹脂、荷電制御剤、着色剤をヘンシェルミキサー等の混合機で十分混合し、次いで、二軸押出機等で熔融混練し、冷却後、粉砕、分級し、外添剤を添加後、ミキサー等で混合することにより得ることができ。

【0031】

【実施例】以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1~3

MnOを35mol%、MgOを15mol%、Fe、O₂を44.5mol%及びSrCO₃を0.5mol%混成ボールミルで5時間粉砕、混合し、乾燥させた後、850℃で1時間保持し、仮焼成を行なった。これを湿式ボールミルで7時間粉砕し、3μm以下とした。このスラリーに分散剤およびバインダーを適量添加し、次いでスプレッドライヤーにより造粒、乾燥し、電気炉にて、1200℃で4時間保持し、本焼成を行なった。その後、解砕し、さらに分級して平均粒径50μm、30~70μmの粒径分布をもつフェライト粒子の芯材を得た。

【0032】この造粒フェライト粒子の成分分析を行なったところMnOが35mol%、MgOが14.5mol%、SrOが0.5mol%、Fe、O₂が50mol%であった(実施例1)。

【0033】実施例1とまったく同様の方法により、SrOおよびMgOの組成比率を変えたMn-Mg系フェライトキャリアを得た(実施例2、3)。

【0034】これらのフェライト粒子を芯材とし、シリコン系樹脂(商品名:SR-2411、固形分20wt%、東レ・ダウコーニング・シリコン社製)をトルエン溶剤に溶解させ、流動床を用いてキャリア芯材に対し、0.6wt%コーティングし、さらに250℃で3時

間焼付を行ない、上記樹脂によって被覆されたフェライトキャリアを得た。

【0035】このようにして樹脂被覆されたMn-Mg系フェライトキャリアについて、飛散量の試験を行った。

【0036】飛散量の試験方法は、フェライトキャリア(試料)600gを東芝社製のレオドライ710複写機用の現象ボックスに入れ、モーターにて回転数158rpmで10分間攪拌した際、現象ボックスより飛散した試料を回収し、その飛散量と飛散物についての1K0e時の磁化を求めた。

【0037】ここで、飛散量の試験を行う前のキャリアの磁化をXとし、飛散物の磁化をYとして、Y/Xの値により評価した。

【0038】これらの得られた結果を表1に示す。

比較例1~3

実施例1と同様の方法により、表1に示されるような組成でSrOを含まない組成比の異なるMn-Mg系フェライトキャリアの芯材を得た。

【0039】これらのフェライト粒子を芯材とし、実施例1で使用したのと同じ樹脂を用い、同様の方法および同一樹脂量でコーティングし、焼付を行ないフェライトキャリアを得た。

【0040】このようにして樹脂被覆されたMn-Mg系フェライトキャリアを実施例1と同様に、飛散量の試験を行った。

【0041】これらの得られた結果を表1に示す。

比較例4~7

比較例1~3とまったく同様の方法により、表1に示されるような組成でSrOを含まず、さらにBaO、CaO、SiO₂、及びAl₂O₃をそれぞれ添加したMn-Mg系フェライトキャリアの芯材を得た。

【0042】これらのフェライト粒子を芯材とし、実施例1と同様の方法により樹脂被覆されたMn-Mg系フェライトキャリアを得た。

【0043】このようにして樹脂被覆されたMn-Mg系フェライトキャリアを実施例1と同様に、飛散量の試験を行った。

【0044】これらの得られた結果を表1に示す。

比較例8

実施例1と同様の方法により、表1に示されるような組成のSrOを含まないCu-Zn系フェライトキャリアの芯材を得た。

比較例9

実施例1と同様の方法により、表1に示されるような組成のSrOを含まないZn-Ni系フェライトキャリアの芯材を得た。

比較例10

実施例1と同様の方法により、表1に示されるような組成のSrOを含まないMg-Cu-Zn系フェライトキ

キャリアの芯材を得た。

比較例11~12

実施例1と同様の方法により、表1に示されるような組成のSrOを含まないLi系フェライトキャリアの芯材を得た(比較例11~12)。

【0045】このようにして得られた比較例8~12のフェライト粒子を芯材とし、実施例1で使用したのと同じ樹脂を用い、同様の方法および同一樹脂量でコーテ

キಂಗし、焼付を行ないフェライトキャリアを得た。

【0046】このようにして樹脂被覆された各フェライトキャリアを実施例1と同様に、飛散量の試験を行った(比較例8~12)。

【0047】これらの得られた結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

No.	組成 (mol %)											+17 の飛散 (mg)	試験前 の磁化 (emu/g)	試験後 の磁化 (emu/g)	Y/X
	BaO	MgO	CuO	ZnO	Li ₂ O	NiO	SrO	BaO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃				
実施例1	35	4.5					0.5					50	6	54.0	1.0
実施例2	35	10.3					4.7					50	5	52.0	1.0
実施例3	40	10					0.4					49.6	4	58.0	1.0
比較例1	30	20										50	15	52.0	0.356
比較例2	35	15										50	23	64.0	0.417
比較例3	40	10										50	27	55.0	0.455
比較例4	35	14.5					0.5					50	27	54.0	0.389
比較例5	35	14.5						0.5				50	48	53.0	0.113
比較例6	35	14.5							0.5			50	166	53.0	0.038
比較例7	35	14.5								0.5		50	12	53.0	0.858
比較例8			20	25								55	152	60.0	0.883
比較例9					37		13					50	29	49.0	0.704
比較例10			11	9	30							50	205	48.0	0.791
比較例11						13.6						86.2	531	59.0	0.153
比較例12						18.7						83.3	36	60.0	0.333

表1に示された結果から明かなように、所定の組成のMn-Mg系フェライトにSrOを所定濃度に置換した本発明のフェライトキャリアの飛散量は、比較例1~12に比較して極めて少ない。また、飛散量の試験を行う前のキャリアの磁化と、飛散物についての磁化の値より明かなように、キャリア粒子間の磁化のパラッキが殆どないことが分かる。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように、所定の組成のMn-Mg系フェライトにSrOを所定濃度に置換制御した※

※本発明のフェライトキャリアは、従来のSrOを含まないMn-Mg系、Cu-Zn系、Zn-Ni系およびMg-Cu-Zn系フェライトキャリア粒子に比べて飛散量が極めて少なく、かつキャリア粒子間の磁化のパラッキが殆どない電子写真現像用キャリアが得られる。また、本発明の電子写真現像用リチウムフェライトキャリアによって、現像に際して所望の画質特性を得るために幅の広い設計をできると共に、厳しい環境規制にも充分対応できる。

フロントページの続き

(72)発明者 尾形 正広
千葉県柏市十倉二217番地パウダーテック株式会社内

(72)発明者 小林 弘道
千葉県柏市十倉二217番地パウダーテック株式会社内